Ueber das

β-Nitroso-α-naphtylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Arthur Harden,

aus Manchester (England).

Erlangen 1888.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Ueber das

β-Nitroso-α-naphtylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Arthur Harden,

aus Manchester (England).

Erlangen 1888.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Nachstehende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Fakultät vorzulegen die Ehre habe, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. Otto Fischer, und führte sie in dessen Laboratorium aus.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinen hochverehrten Lehrer für die vielfache Anregung und die freundliche Unterstützung, die mir von seiner Seite zu Theil wurde, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0132

Ueber das β-Nitroso-α-naphtylamin.

Im Jahre 1886 haben O. Fischer und E. Hepp[1]) gefunden, dass das Phenylmethylnitrosamin beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure sich in eine secundäre p.-Nitrosobase umwandelt, welche den p-Nitrosobasen, die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die aromatischen tertiären Amine gebildet werden[2]) ganz analog ist.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass diese Umlagerung bei allen secundären Nitrosaminen der Benzolreihe stattfindet, und eine grössere Zahl von diesen Verbindungen ist schon dargestellt und näher untersucht worden[3]).

Diese p. Nitrosobasen bilden schöne, grüne, häufig stahlblaue oder gelbe bis braune Krystalle und zeigen alle Eigenschaften der einsäurigen secundären Basen.

Die Nitrosogruppe wird durch Oxidation in die Nitrogruppe und durch Reduction in die Amidogruppe übergeführt.

Durch Kochen mit Alkalien wird die Amidogruppe unter Bildung von dem entsprechenden primären Amin und einem Nitrosophenol abgespalten, analog der Entstehung von Nitrosophenol und Dimethylanilin aus p-Nitrosodimethylanilin.

Mit Hydroxylamin reagiren dieser Körper sehr leicht unter Abspaltung von den betreffenden Aminen und Bildung von Dioximen, die identisch mit den von Nietzki und Kehrmann[4]) aus den Chinonen erhaltenen Dioximen sind.

Dass diese Substanzen wirklich secundäre Basen sind,

---

1) Berichte XIX. 2991.

2) Berichte VII. 964. 1638. VIII. 894.

3) Berichte XIX. 2991. XX. 1247. 2471. XXI. 862. Annalen CCXLIII. 247.

4) Berichte XVII. 213. 801. 2060.

zeigt ihr Verhalten gegen salpetrige Säure, indem sie leicht Nitrosamine der betreffenden p-Nitrosoverbindungen bilden, die den ursprünglichen Nitrosaminen ganz analog sind, die Liebermann'sche Reaction geben und alle Eigenschaften wahrer Nitrosaminen zeigen.

In einzelnen Fällen wirkt die salpetrige Säure auf die Nitrosogruppe ein, indem Diazoverbindungen gebildet werden[1]). Diese Reaction ist ganz analog der Bildung von salpetersaurem Diazophenol durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine aetherische Lösung von Nitrosophenol[2]).

Die p-Nitrosobasen vermögen auch Additionsproducte zu bilden. Das p-Nitrosomonomethylanilin z. B. löst sich leicht in Alkalien und lässt sich wieder durch Kohlensäure ausscheiden. Um das gebildete Additionsproduct zu erhalten, braucht man nur die alkoholische Lösung mit Natronlauge zu versetzen; es scheidet sich dann nach einiger Zeit eine krystallinische Verbindung von der p-Nitrosobase mit einem Molekül Aetznatron aus.

Aehnliche Producte entstehen auch mit Phenylhydrazin.

In der letzteren Zeit ist es O. Fischer und E. Hepp[3]) gelungen, die entsprechenden primären p-Nitrosoamidokörper aus den Nitrosophenolen durch schmelzen derselben mit einem Gemisch von essigsaurem Ammoniak und Salmiak darzustellen.

Die so erhaltenen Verbindungen zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den schon erwähnten Körpern. Wie diese bilden sie Additionsproducte mit Phenylhydrazin und Aetznatron, wurden durch Reduction in die entsprechenden p-Diamine übergeführt, reagiren mit Hydroxylamin unter Bildung von Dioximen und spalten Ammoniak durch kochen mit Alkalien ab.

---

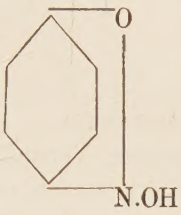
1) O. Fischer u. E. Hepp. Ber. XX. 1252. M. Ikuta. Inaug.-Diss. p. 18.

2) Baeyer u. Jaeger. Ber. VIII. 894.

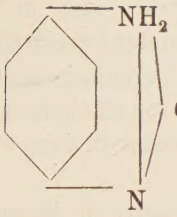
3) Berichte XX. 2474. S. a. P. Mehne Berichte. XXI. 729. T. T. Best. Inaug. Diss. p. 23.

Um diese Eigenschaften zu erklären, haben O. Fischer und E. Hepp die folgenden Constitutionsformel für diese Substanzen vorgeschlagen, indem sie von den alten Chinonformel ausgehen:

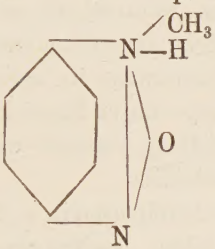
Chinon



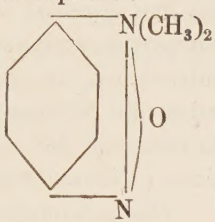
p. Nitrosophenol.



p. Nitrosoanilin

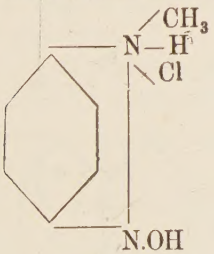


p. Nitrosomethylanilin

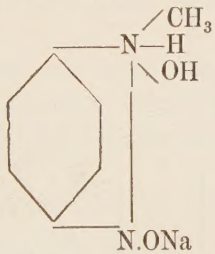


p. Nitrosodimethylanilin.

Die Bildung von Salzen und Additionsproducten findet durch Sprengung der Bindung zwischen dem fünfwerthigen Stickstoffatom und dem Sauerstoffatom statt.

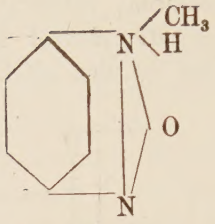


Salzsaures Salz

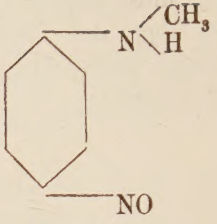


Natriumhydrat Verbindung.

Sämmtliche Reactionen und Umwandlungen dieser Körper lassen sich leicht durch diese Formel erklären, obgleich es immer möglich ist, dass man es hier mit einem Fall der Tautomerie zu thun hat. In diesem Falle würden die tautomeren Formen durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Azoxyform

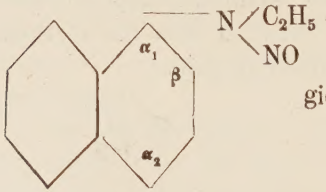


Nitrosoform.

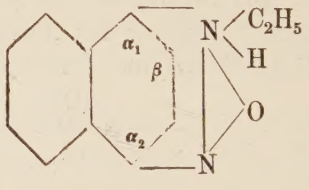
Aehnliche Versuche sind auch in der Chinolinreihe durchgeführt worden und mit ganz ähnlichem Erfolge[1]).

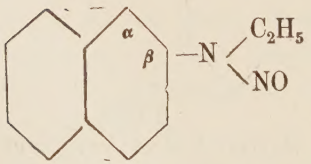
Die Untersuchung der Nitrosamine der Naphtalinreihe[2]) hat nun ergeben, dass, während die α-Derivate sich in p-Nitrosobasen umwandeln, die vollkommen den der Benzolreihe entsprechen, die β-Nitrosamine ein anderes Verhalten zeigen, indem die Nitrosogruppe durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure in die α-Stellung versetzt wird, ünter Bildung von einer α-Nitroso-β-amidobase.

Das α-Naphtylaethylnitrosamin z. B. reagirt in der normalen Weise und bildet α_2-Nitroso-α_1-aethylnaphtylamin, während das β-Naphtylaethylnitrosomin in dem α-Nitroso β-aethylnaphtylamin umgelagert wird.

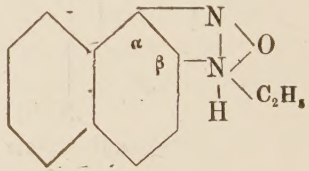


giebt





giebt

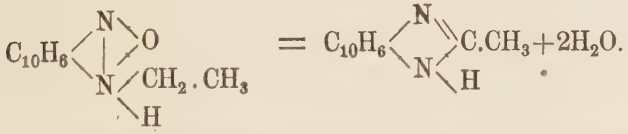


Diese α-β-Verbindungen lassen sich vollkommen den p-Nitrosobasen an die Seite stellen, zeigen aber die charac-

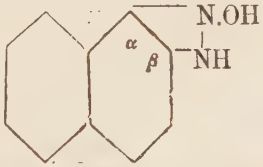
1) Berichte XX. 1250, Ziegler, Berichte XXI. 862.

2) O. Fischer u. E. Hepp. Loc. cit. Annalen CCXLIII 307.

teristische Eigenschaft der Orthoverbindungen, Anhydride zu bilden:



Die Einwirkung von Ammoniak auf das α-Nitroso-β-naphtol ist schon von Ilinski[1]) untersucht worden, der gefunden hat, dass es durch Kochen mit wässerigem Ammoniak in eine schön krystallisirende, grüne Base umgewandelt wird. Durch eingehende Untersuchung dieses Körpers ist Ilinski zur Ansicht gekommen, dass er als ein o-Naphtalin-α-oxim-β-imid zu betrachten sei, und schreibt ihm folgende Constitutionsformel zu:



Diese Verbindung löst sich leicht in Säuren unter Bildung von Salzen, welche sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen, zersetzen sich aber beim längeren Stehen oder beim einmaligem Aufkochen der wasserigen Lösung, indem das Nitroso-β-naphtol regenerirt und das betreffende Ammoniaksalz gebildet wird.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin wird sie in o-Naphtalindioxim übergeführt, während das Anhydrid dieses Oxims durch Oxidation mit alkalischen Kaliumferridcyanidlösung gebildet wird.

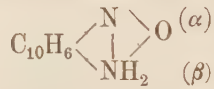
Durch Reduction mit Ammoniumsulphid erhielt Ilinski eine Base, welche grosse Aehnlichkeit mit dem α-β-Naphtalendiamin von Griess zeigt, obgleich sie sich nur mit einem Molekül Salzsäure zu verbinden schien. Dieses Verhalten ist vielleicht dadurch zu erklären, dass, wie Lellman und Remy[2]) gefunden haben, das salzsaures Salz des Naphtalen-

1) Berichte XIX 346.
2) Berichte XIX. 803.

diamins in wässeriger Lösung leicht einen Theil seiner Salzsäure verliert.

Durch Einwirkung von überschüssigem Kaliumnitrit auf das Chlorid der Base in alkoholischer Lösung, glaubte Ilinski das Kaliumsalz eines Nitrosoamins erhalten zu haben. Es gelang ihm aber nicht das freie Nitrosamin durch Zusatz von Säuren zu erhalten, indem harzige Producte gebildet wurden, welche durch Kochen mit Wasser eine Verbindung von anderer Zusammensetzung lieferten.

Das ganze Verhalten dieses Körpers, also, stimmt vollkommen mit dem einer Nitrosoamidobase überein und es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass die Ilinski'sche Substanz vielmehr als ein α-Nitroso-β-naphtylamin zu betrachten sei, indem ihm die folgende Constitutionsformel zukommt[1]):



Für diese Ansicht spricht auch die Thatsache, dass O. Fischer und E. Hepp durch Einwirkung von wässerigem Aethylamin auf α-Nitroso-β-naphtol, ein α-Nitroso-β-aethylnaphtylamin erhalten haben, welches sich als vollkommen identisch mit dem schon erwähnten Umlagerungsproducte von β-Naphtylaethylnitrosamin erwiesen hat. Diese Verbindung ist ein wahres secundäres Amin, was sich aus der Bildung eines Nitrosamins durch Einwirkung von salpetriger Säure ergiebt.

In ganz ähnlicher Weise liefert das α-Nitroso-β-naphtol durch Einwirkung von Methylamin schon in der Kälte ein α-Nitroso-β-methylnaphtylamin, das ebenfalls mit dem Umlagerungsproducte des β-Naphtylmethylnitrosamins identisch ist[2]).

Die Verbindung von Ilinski steht also zu dem α-Nitroso-β-methyl-Naphtylamin und der entsprechenden Aethylverbindung in demselben Verhältniss wie das p-Nitrosoanilin zu dem p-Nitrosomethyl- und dem p-Nitrosoaethyl-anilin.

---

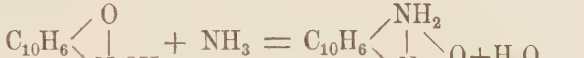
1) O. Fischer und E. Hepp. Berichte XX. 2474 XXI. 686.

2) Wehrspan Inaug.-Dissert.

Theoretischer Theil.

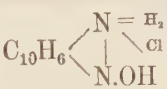
Nachstehende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und näherer Untersuchung des β-Nitroso-α-naphtylamins und seiner Derivate.

Während das α-Nitroso-β-naphtol sehr leicht mit Ammoniak und den primären Aminen reagirt, erleidet das isomere β-Nitroso-α-naphtol, wie das p-Nitrosophenol selbst, keine Veränderung durch die Einwirkung von einer wässerigen Ammoniaklösung, wohl aber durch Behandlung nach der Methode von O. Fischer und E. Hepp. Die Reaction verläuft nach der folgenden Gleichung:

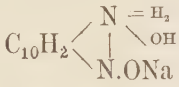


Die gebildete Base zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem p-Nitrosoanilin und namentlich mit dem Körper von Ilinski, ist aber bei weiten weniger beständig als der letztere, indem sie sich sehr leicht in saurer Lösung unter Abspaltung von Ammoniak und Rückbildung von Nitrosonaphtol zersetzt. Die Verbindung löst sich leicht in Säuren auf, unter Bildung von Salzen, die durch einfache Addition von einem Molekül der Säure entstehen.

Dem salzsaurem Salz kommt demnach folgende Formel zu:



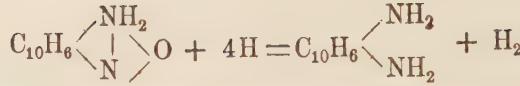
Mit Aetznatron verbindet sie sich zu einem Additionsproducte von folgender Zusammensetzung:



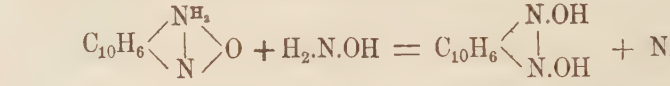
Durch Reduction, welche wegen der leichten Zersetzbarkeit in saurer Lösung, durch alkalische Reductionsmittel ausgeführt werden muss, wird die Base in dem o-Naphtylendiamin von Griess[1]) umgewandelt.

---

1) Griess, Berichte XV. 2193.

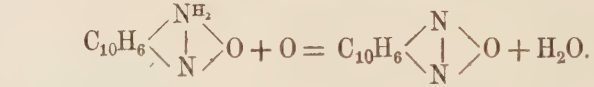


Mit Hydroxylamin findet die allgemeine Reaction der Nitrosoamidokörper statt, indem o-Naphtylendioxim unter Abspaltung von Ammoniak gebildet wird.

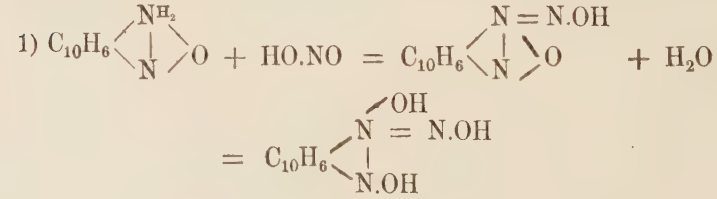


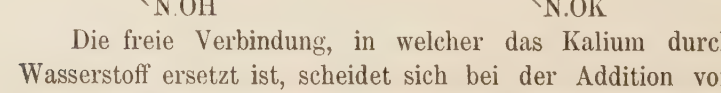
Dasselbe Oxim ist auch von Ilinski durch Einwirkung von Hydroxylamin auf seine Base erhalten worden.

Die Oxydation der Base verläuft in einer ganz analoger Weise zu der des isomeren Körpers; es wird nämlich das Anhydrid des o-Naphtalendioxims durch einfache Entfernung von zwei Wasserstoffatomen gebildet.

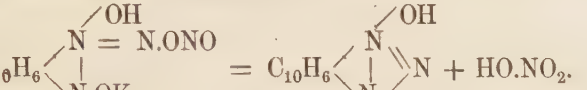


Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base entstehen Producte von complicirter Zusammensetzung. Zwei Moleküle salpetriger Säure nehmen an der Reaction theil, welche wahrscheinlich nach den folgenden Gleichungen verläuft.





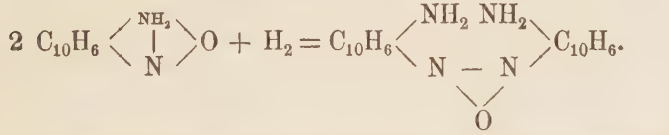
Das Kaliumsalz zersetzt sich leicht durch Kochen mit concentrirten Säuren, unter Abspaltung von salpetriger Säure, begleitet von Stickstoffentwicklung und Bildung von Nitroso-α-naphtol. Durch gelindes Erwärmen mit verdünnten Säuren, dagegen, spaltet sich Salpetersäure ab unter Bildung von einem dreigliedrigen Stickstoffring:



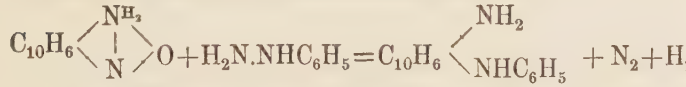
Diese Verbindung ist sehr beständig gegen Säuren, löst sich aber leicht in Alkalien unter Sprengung der Bindung zwischen den zwei dreiwerthigen Stickstoffatomen und vermag ein Molekül von salpetersaurem Silber zu addiren.

Das Verhalten dieser Base sowohl, als das des isomeren Körpers gegen Phenylhydrazin ist auch untersucht worden.

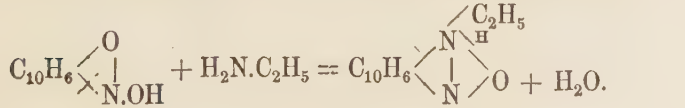
In einer kalten, neutralen oder sauren, alkoholischen Lösung wirkt das Phenylhydrazin als schwaches Reductionsmittel ein, indem ein Azoxynaphtylamin entsteht.



Wenn die Reaction bei höherer Temperatur ausgeführt wird, findet Stickstoffentwicklung statt, begleitet von der Entstehung eines Phenylamidonaphtylamins.



Das β-Nitroso-α-naphtol verhält sich gegen Aethylamin in ganz ähnlicher Weise wie gegen Ammoniak. Es wird, nämlich durch Einwirkung von dem Amin in wässeriger Lösung nicht angegriffen, reagirt aber, wenn man es nach der Methode von Fischer und Hepp behandelt, und zwar unter Bildung eines β-Nitroso-α-aethylnaphtylamins:



Mit Amilin ersitzt, reagirt das Nitroso-α-naphtol in ganz anderem Sinne, indem das Naphtochinondianilid von Zincke gebildet wird.

Experimentaler Theil.

β-Nitroso-α-naphtylamin.

Das Ausgangsmaterial für diese Base bildet das β-Nitroso-α-naphtol. Diese Substanz habe ich immer nach der Vorschrift von Henriques und Ilinski[1]) aus α-Naphtol dargestellt. Statt das gebildete Zinksalz gleich mit alkoholischer Kalilauge zu zersetzen, habe ich es bequemer und schneller gefunden, dieses zuerst mit Salzsäure zu behandeln und die freien Nitrosonaphtole erst dann vermittelst alkoholischer Kalilauge zu trennen.

Man gewinnt die Base am besten, indem man ein fein verteiltes Gemisch von 10 Grm. β-Nitroso-α-naphtol, 20 Grm. Salmiak und 50 Grm. essigsaurem Ammoniak auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erhitzt. Während dieser Zeit muss die Schmelze gut umgerührt werden und durch häufigen Zusatz von kleinen Mengen kohlensaurem Ammoniak (im Ganzen werden ungefähr 20 Grm. gebraucht) immer stark alkalisch gehalten werden.

Die zuerst dunkelrothe Masse wird nach und nach dunkler und nimmt schliesslich einen cantharidengrünen Glanz an. Man lässt sie erkalten, behandelt die feste Masse mit kaltem Wasser, filtrirt und wäscht gut mit Wasser aus.

Das röthlichbraune, feinkörnige Product, welches schon einen deutlichen grünen Glanz besitzt, wird dann aus ungefähr 250 cb. Cm. kochendem Benzol umkrystallisirt. Eine weitere Menge ist durch theilweises Abdampfen der Mutterlauge zu erhalten.

Die Ausbeute beträgt 80 pro Cent. des angewandten Nitrosonaphtols.

Das β-Nitroso-α-naphtylamin löst sich leicht in heissem Benzol und Alkohol mit rothbrauner Farbe, etwas schwerer

1) Berichte XVIII. 706.

in Aether und Chloroform mit gelber Farbe, ist nur schwer löslich in Ligroin und heissem Wasser und ist fast unlöslich in kaltem Wasser.

Aus seiner Lösung in heissem Wasser oder verdünntem Alkohol fällt es beim Erkalten in rothbraunen Flocken aus.

Es scheidet sich beim Erkalten der Lösung in kochendem Benzol in kleinen hemisphärischen Massen oder kurzen Prismen aus, die einen sehr schönen cantharidengrünen Glanz besitzen, und sich zu einem rothbraunen Pulver zerreiben lassen.

Die Analyse des zweimal aus Benzol umkrystallisirten Körpers gab die folgenden Zahlen.

0.2778 Grm. gaben 0.1190 Grm. H_2O
0.7128 „ CO_2
0.3919 Grm. gaben 54.5 cb. Cm. N
bei 13° und 752 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_6(NH_2)NO$	Gefunden
C	69.76	69.97
H	4.65	4.75
N	16.28	16.31

Diese Base ist nicht in Alkalien löslich, wird aber durch dieselben zersetzt, schon in der Kälte, unter Bildung von Nitrosonaphtol und Abspaltung von Ammoniak.

Sie löst sich leicht in Säuren mit hell rother Farbe unter Bildung von Salzen auf. Die Lösungen entfärben sich aber nach wenige Minuten in der Kälte oder sogleich beim Kochen, und es scheidet sich reichlich Nitroso-α-Naphtol ab.

Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit ist es unmöglich die Base durch Auflösung in Säuren und Niederfällen mit Alkalien zu reinigen.

Salzsaures Salz.

Dieses Salz erhält man am besten, indem man 1 Grm. der Base in wenig Alkohol auflöst, mit einem kleinen Ueberschuss alkoholischer Salzsäure versetzt und Aether allmählich hinzufügt.

Es scheidet sich so in langen, rothen verfilzten Nadeln aus, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. In wässeriger Lösung tritt Zersetzung schon nach wenigen Minuten ein, während es in alkoholischer Lösung längeres Kochen zu vertragen im Stande ist.

Eine Chlorbestimmung hat die folgenden Zahlen geliefert:

0.3080 Grm. gaben 2083 Grm. Ag Cl.

	Berechnet für $C_{10}H_6(NH_2)NO.HCl$	Gefunden
Cl.	16.98	16.73.

Platindoppelsalz.

Die Base wird in wenig Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Hydrochlorplatinsäure versetzt und ein Ueberschuss von Aether hinzugefügt. Das Salz scheidet sich als hellrother, amorphe Niederschlag aus. Dieser ist abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und dann gut mit Aether ausgewaschen. Die Analyse hat folgende Zahlen gegeben.

0.2842 Grm. gaben 0.0735 Grm. Platin

	Berechnet für $(C_{10}H_6(NH_2)NO.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt.	26.06	25.86.

Das Salz ist schwer in kaltem Alkohol und Wasser löslich und wird von kochendem Wasser sogleich zersetzt.

Schwefelsaures Salz.

Das schwefelsaure Salz scheidet sich als hellrother krystallinischer Niederschlag aus, wenn man einen Ueberschuss von gewöhnlichem Aether zu der Lösung der Base in Alkohol zufügt, welche mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt worden ist.

Die so gebildeten langen verfilzten Nadeln enthalten ein Molekül Krystallwassers. Die Analyse hat folgende Zahlen gegeben.

1) 0.3535 Grm. gaben 0.2810 Grm. $BaSO_4$

2) 0.2140 Grm. gaben 18.75 cb. Cm. N. bei 15^0 und 740.5 Mm. Druck.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{10}H_6(NH_2)(NO).H_2SO_4 + H_2O$		I	II
S	10.92	11.11	—
N	10.07	—	10.02

Natrium Salz.

Man löst 1 Grm. der Base in der nöthigen Menge absolutestes Alkohol und fügt dann eine concentrirte Lösung der berechneten Menge Aetznatron hinzu. Nach Zusatz von dem 4—5 fachen Volumen absolutem Aether, krystallisirt das Natriumsalz allmählich in kleinen hellbraunen Warzen aus. Diese sind sehr hygroskopisch und müssen sofort in einen Schwefelsäure-Exsiccator gebracht werden.

Die Analyse führt zu folgenden Zahlen:

0.1317 Grm. gaben 0.0414 Grm. Na_2SO_4.

Berechnet für		Gefunden
$C_{10}H_6(NH_2)NO.NaHO$		
Na	10 8	10.2.

Verhalten gegen Hydroxylamin.

Man löst ein Gramm der Base in 50 cb. Cm. Alkohol, setzt eine Lösung von 1 Grm. salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser hinzu und lässt 3 - 4 Stunden stehen.

Die Lösung, welche viel heller geworden ist, wird dann mit Wasser verdünnt und der ausgeschiedene, voluminöse gelbe Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Um Spuren der unveränderten Base zu entfernen, löst man dieses Rohproduct in verdünnter Natronlauge, filtrirt und fällt das Dioxim durch allmählichen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder aus. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man den Körper aus kochendem Wasser oder fällt ihn aus einer Lösung in kochendem Benzol mit Ligroin nieder.

Die reine Verbindung zeigt sich als vollkommen identisch mit dem o-Naphtalendioxim, welches Goldschmidt und Schmid[1]) erhalten haben. Sie schmilzt, wie dieses, bei

1) Berichte XVII. 2067.

149°, löst sich leicht in Natronlauge und bildet dasselbe Anhydrid, wenn diese Lösung erwärmt wird.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0.2055 Grm. gab 25.8 cb. Cm. N. bei 12.5° und 745 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_6(NOH)_2$	Gefunden
N	14.82	14.62.

Reduction der Base.

Ein Gramm der feinvertheilten Base wird mit Wasser übergossen, etwas Ammoniak hinzugefügt und ein Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet bis vollständige Lösung der Base stattgefunden hat. Die Flüssigkeit, welche durch die Reaction ziemlich warm wird, filtrirt man zunächst von einer kleinen Menge Harz ab und lässt abkühlen. Es scheidet sich dann die reducirte Base in glänzenden Blättchen aus. Da sich dieser Körper leicht in feuchtem Zustande an der Luft zersetzt, muss die Lösung gleich mit Aether ausgezogen, und die aetherische Lösung sofort mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt werden. Das salzsaures Salz scheidet sich nach Zusatz von dem drei- oder vierfachem Volumen concentrirter Salzsäure in langen, rosagefärbten Nadeln aus.

Dieses Salz lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren, indem es sehr leicht einen Theil seiner Salzsäure in wässeriger Lösung verliert (Lellmann und Remy)[1]). Es wird also wieder in Wasser aufgelöst und mit Salzsäure ausgeschieden.

Eine Chlorbestimmung von dem Salz über Aetzkali getrocknet, gab die folgenden Zahlen:

0.1217 Grm. lieferte 0.1493 Grm. Ag Cl.

	Berechnet für $C_{10}H_6(NH_2)_2 . (HCl)_2$	Gefunden
Cl	30.67	30.35.

1) Berichte XIX. 803.

Es ist demnach das salzsaure Salz des α-β-Naphtylendiamins und ergiebt sich als identisch mit der von Griess[1]) beschriebenen Verbindung.

Eine kleine Menge der freien Base, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol dargestellt, schmolz bei 90° (Vergleich Koreff)[1]).

Oxydation der Base.

Ein Gramm der Base wird in verdünntem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Kalium-Ferridcyanid in alkalischer Lösung allmählich versetzt. Nach kurzem Stehen wird der ausgeschiedene Körper abfiltrirt und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Diese Substanz schmilzt bei 78° und erweist sich als vollkommen identisch mit dem o-Naphtalendioximanhydrid[2]).

Eine Stickstoffbestimmung gab vollkommene bestätigende Zahlen.

0.0960 Grm. gab 14 cb. Cm. N. bei 13.5° und 731.2 Mm. Druck.

	Berechnet für	Gefunden
N	16.47	16.59.

Verhalten gegen salpetrige Säure.

Wenn man das β-Nitroso-α-naphtylamin chlorwasserstoffsaure Salz in Alkohol auflöst und mit einer wässerigen Lösung von mehr als zwei Molekülen Kaliumnitrit einige Minuten kocht, scheiden sich sofort weisse, silberglänzende Blättchen eines Kaliumsalzes ab. Um dieses darzustellen, löst man am besten 2 Grm. der Base in Alkohol auf, setzt eine wässerige Lösung von 2 Grm. Kaliumnitrit hinzu und versetzt dann mit einem Molekül Salzsäure. Die Lösung wird fünf Minuten auf dem Wasserbade gekocht, kühlen lassen und das abgeschiedene Kaliumsalz abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt ungefähr das Gewicht der angewandten Base.

1) Berichte XV. 2193.

2) Goldschmidt, Berichte XVII. 216. 803.

Das alkoholische Filtrat enthält immer etwas Nitroso-α-naphtol, welches wahrscheinlich durch Zersetzung des Chlorids durch den verdünnten Alkohol gebildet wird. Jedenfalls findet keine wahrnehmbare Stickstoffentwicklung bei der Darstellung statt.

Das Kaliumsalz löst sich ziemlich leicht in Wasser auf, krystallisirt aber nur sehr langsam wieder aus. Es scheidet sich nach zwei- oder dreitägigem Stehen in kleinen, rosettenförmigen Warzen von weichen, seideglänzenden Nadeln aus, die Krystallwasser enthalten. Die Bestimmung dieses Wassergehalts hat folgende Resultate gegeben.

I. 0.3238 Grm. bei 70° getrocknet
verlor 0.0225 Grm. bei 115°.

II. 0.4415 Grm. luftgetrocknetes Substanz
verlor 0.0323 Grm. bis 115°.

III. 0.4935 Grm. bei 70° getrocknet
verlor 0.0343 Grm. bei 115°.

IV. 0.2328 Grm. bei 70° getrocknet
verlor 0.0165 Grm. bei 115°.

	Berechnet für	Gefunden			
	$4\,C_{10}H_6N_4O_4KH + 5\,H_2O$	I.	II.	III.	IV.
H_2O	7.14	6.78	7.31	6.95	7.08.

Die Analyse des wasserfreien Körpers, bei 115° getrocknet hat folgende Zahlen gegeben.

I. 0.4592 Grm. gab 0.1417 Grm. K_2SO_4
0.1977 Grm. gab 33.4 cb. Cm. N. bei
16.5° und 743.5 Mm. Druck.

II. 0.2198 Grm. gab 0.0688 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_6N_4O_4KH$	I.	II.
K	13.63	13.83	14.04
N	19.58	19.29	—

Das wasserfreie Salz verträgt längeres Erhitzen bei 150°—180° ohne Veränderung. Es verpufft bei 250°.

Ueberschüssige Kalilauge scheidet das Salz aus seiner wässerigen Lösung in weissen Blättchen ab.

Die verdünnte Lösung giebt mit salpetersaurem Baryum,

Eisensulphat und Kupfervitriol weisse, amorphe Niederschläge.

Das Silbersalz ist ein amorpher, weisser Niederschlag, löst sich nicht in heissem Wasser oder Alkohol und ist sehr beständig gegen Licht.

Zersetzung des Kaliumsalzes durch concentrirte Säuren.

Wenn man das Kaliumsalz in eine kleine Menge kochende concentrirte Salzsäure einträgt, findet entweder Verpuffung oder heftige Entwicklung von Stickstoff und salpetrigen Dämpfen statt. Um das Zersetzungsproduct zu erhalten, trägt man ein halbes Gramm des Kaliumsalzes in etwa 25 cb. Cm. kochender Salzsäure ein. Es findet heftige Stickstoffentwicklung statt und die Lösung nimmt eine hellrothe Farbe an.

Beim Erkalten scheidet sich das Produkt als eine gelbe Masse aus, welche, nach dem Abfiltriren, auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure, aus heissem Wasser oder Alkohol in langen gelben Nadeln krystallisirt. Diese bestehen aus β-Nitroso-α-naphtol, was sich aus dem Schmelzpunkt und den allgemeinen Eigenschaften ergiebt.

Zersetzung des Kaliumsalzes durch verdünnte Säuren.

Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der kalten Lösung des Kaliumsalzes fällt ein voluminöser, weisser, amorpher Niederschlag aus. Es wurde abfiltrirt, mit Wasser gut gewaschen und im Exsiccator getrocknet, wobei er eine rosa Farbe annahm.

Im trocknen Zustande ist er ganz unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, und löst sich schwer in heissem Alkohol und Wasser mit einer tiefrothen Farbe. Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Aether, scheidet sich aber beim Abdampfen als rosagefärbte amorphe Masse wieder aus.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit und der amorphen Natur dieses Substanz konnte sie nicht rein erhalten werden.

Der Körper verpufft sehr heftig bei 111° oder selbst beim längeren Erhitzen auf 90°.

Wenn man die mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung des Kaliumsalzes auf dem Wasserbade erwärmt, löst sich der obenbeschriebene Niederschlag allmählich auf, indem die Lösung eine rothe Farbe annimmt.

Der gebildete Körper krystallisirt aus der filtrirter Lösung beim Erkalten in weissen Blättchen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Bei dieser Reaction findet eine Abspaltung von oxydirenden Substanzen statt, was sich daraus ergiebt, dass, wenn man die Lösung mit Jodkalium und Stärke versetzt, die blaue Farbe sich wahrnehmen lässt, sobald die Lösung erwärmt wird. In derselben Weise wird Eisenvitriol zu einer Eisenoxydverbindung oxydirt.

Um diesen zerstörenden Einfluss zu vermeiden setzt man am besten etwas Eisenvitriol zu. Der Körper besitzt den gleichen Schmelzpunkt mit dem ohne Zusatz von Eisenvitriol dargestellten und die Ausbeute wird beträchtlich erhöht. (Aus einem Gramm Kaliumsalz bekommt man ohne Eisenvitriol 0.07 Grm., mit Eisenvitriol 0.30 Grm.).

Dieser Körper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, die bei 212°—215° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur sich plötzlich zersetzen unter heftiger Gasentwicklung.

Eine Stickstoff-Bestimmung gab folgende Zahlen:

0.1100 Grm. gab 22 cb. Cm. N.
bei 18° und 731.7 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_6N_3OH$	Gefunden
N	22.70	22.31

Dieser Körper ist sehr beständig gegen Säuren, lässt sich aus kochender Salzsäure umkrystallisiren und löst sich ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure.

Es löst sich leicht in Alkalien auf und bildet Salze, die durch Addition entstehen.

Das Silbersalz ist eine weisse, amorphe Substanz, welche sich in vielem kochendem Wasser löst, aber beim Erkalten wieder amorph ausfällt.

Es verpufft bei 233°.

Eine Silberbestimmung hat folgende Zahlen ergeben:

0.1965 Grm. lieferte 0.0806 Grm. Ag Cl.

	Berechnet für $C_{10}H_6N_3OH.AgNO_3$	Gefunden
Ag	30.42	30.87.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

Das β-Nitroso-α-naphtylamin und das isomere α-Nitroso-β-naphtylamin von Ilinski reagiren mit Phenylhydrazin in ganz ähnlicher Weise. Die Verbindungen, die aus dem β-Nitroso-α-naphtylamin gebildet werden, sind immer mit harzigen Producten stark verunreinigt und es ist mir niemals gelungen, trotz zahlreicher Versuche, diese rein darzustellen, wohl aber bei den Derivaten der isomeren Base.

α-Azoxy-β-Naphtylamin.

Dieser Körper entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von 2 Grm. α-Nitroso-β-naphtylamin, 1.5 Grm. Phenylhydrazin und einem kleinen Ueberschuss von Essigsäure, 48 Stunden stehen lässt.

Auf Zusatz von Wasser fällt eine kleine Menge eines amorphen gelben Körpers aus und es bildet sich eine gelbbraune Emulsion. Nach längeren Schütteln fällt ein schwarzer harziger Körper nieder. Dieser wird auf Thon gestrichen und zweimal mit Alkohol und Thierkohle mehrere Stunden lang gekocht. Die heisse Lösung wird dann mit Wasser bis zur Trübung versetzt und kühlen lassen. Das Azoxy-β-naphtylamin krystallisirt in kleinen, verfilzten, rothen Nadeln, die bei 121°—122° ohne Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, wird aber durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt.

Die Analyse giebt folgende Zahlen:

I. 0.1668 Grm. gab 25.2 cb. Cm. N. bei 22° und 737 Mm. Druck.

II. 0.1927 Grm. gab 0.0790 Grm. H_2O und 0.5165 Grm. CO_2.

	Berechnet für $(C_{10}H_6)_2(NH_2)_2N_2O$	Gefunden I.	II.
C	73.16	—	73.08
H	4 87	—	4.56
N	17 07	16 64	—

Es wurde auch versucht, diesen Körper durch Einwirkung von concentrirter alkoholischer Kalilauge auf die Nitrosobase darzustellen, nach der Methode, welche Schraube[1]) bekanntlich benützt hat, um p-Nitrosodimethylanilin zu der entsprechenden Azoxyverbindung zu reduciren.

Das Kaliumsalz der Base ist zuerst gebildet und zersetzt sich beim Erhitzen oder längerem Stehen in Nitrosonaphtol und Ammoniak.

α-Phenylorthonaphtylendiamin.

Um diese Verbindung darzustellen, setzt man 3.5 Grm. Phenylhydrazin chlorwasserstoffsaures Salz allmählich zu einer kochenden alkoholischen Lösung von 4 Grm. α-Nitroso-β-Naphtylamin. Heftige Stickstoffentwicklung findet statt und die Lösung färbt sich tief roth.

Man setzt dann überschüssigen Aether zu, filtrirt und reinigt das ausgeschiedene tiefrothe Salz durch Auflösen in Wasser und Niederfällen mit Salzsäuren. Das reine Salz wird dann in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natrium versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Aethers löst man den krystallinischen Rückstand in Benzol und fällt mit Ligroin aus, um Spuren von Phenylhydrazin zu entfernen.

Die Substanz wird schliesslich aus wenig Benzol umkrystallisirt. Sie bildet kleine, farblose Nadeln, die bei 161° schmelzen und sich ziemlich leicht in Wasser lösen.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1698 Grm. gab 17.7 cb. Cm. bei 15° und 740 Mm. Druck.

---

1) Ber. VIII, 619.

	Berechnet für $C_{10}H_6(NH_2)NHC_6H_5$	Gefunden
N	11.97	11.92

β-Nitroso-α-Aethylnaphtylamin.

Diese Substanz erhält man, indém man β-Nitroso-α-naphtol mit 5 Theilen essigsaurem Aethylamin und 2 Theilen salzsaurem Aethylamin 20 Minuten lang auf dem Wasserbade unter häufigem Zusatz von kohlensaurem Aethylamin erhitzt.

Die Ausbeute ist aber sehr schlecht, indem das Hauptprodukt aus einem schwarzen Harze besteht. Im ganzen wurden 0.19 Grm. aus 15 Grm. Nitroso-naphtol erhalten.

Diese Base löst sich leicht in Säuren und wird wieder durch Zusatz von Alkalien ausgeschieden. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in grünen, glänzenden Blättchen, die Krystallwasser enthalten und nach längerem Stehen an der Luft zu braunen Blättern verwittern.

Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 95°.

Eine Stickstoffanalyse hat folgende Zahlen gegeben:

0.1805 Grm. gab 20,4 cb. Cm. N. bei 18° und 731 Mm. Druck.

Berechnet für $C_{10}H_6(NHC_2H_5)NO + H_2O$	Gefunden
12.82	12.60

Einwirkung von Anilin auf β-Nitroso-α-naphtol.

Wenn man Nitroso-α-naphtol mit Anilin auf dem Wasserbade erhitzt, erhält man eine rothe, krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol in schönen, glänzenden Blättchen krystallisirt.

Diese schmelzen bei 181° und ergeben sich als identisch mit dem β-Naphtochinondianild[1]).

1) Zincke, Berichte XV 481.